

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 3,3-БИС-ХЛОРМЕТИЛ ОКСЕТАНА

Лиханова Н.С., Чалова О.Б.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В настоящей работе осуществлено восстановление 3,3-бис(хлорметил)оксетана цинковой пылью в среде уксусной кислоты. Степень превращения исходного оксетана при кипячении в течение 8 час в присутствии иодида калия составляет 90%.

Раствор 1 моль (155 г, 128 мл) 3,3-бис(хлорметил)оксетана, 10 моль (600 г, 570 мл) ледяной уксусной кислоты, 5 моль (325 г) цинковой пыли и 0,24 моль (40 г) иодида калия кипятят при интенсивном перемешивании в течение 8-10 ч при температуре кипения уксусной кислоты (120°C). По окончании реакции смесь охлаждают, растворяют в 3 л воды, экстрагируют серным эфиром, нейтрализуют 20%-ным раствором гидроксида натрия, промывают водой, сушат безводным карбонатом натрия, фильтруют, упаривают. Остаток подвергают ректификации в вакууме.

Фракция I (т.кип. 40-79°C/1 мм.рт.ст.) представляет собой смесь 2,2-диметил-1,3-пропандиола, его моно- и диацетата и непрореагировавшего 3,3-бис(хлорметил)оксетана, что подтверждено данными ГЖХ, ИК- и ЯМР¹H-спектров и сравнением с известными образцами.

Повторной перегонкой фракции II (т. кип. 80-100°C/1 мм.рт.ст.) с препаративным выходом 36% выделен 2,2-бис(хлорметил)пропиловый эфир уксусной кислоты. Т. кип. 82-85°C (1 мм. рт.ст.), $\rho_4^{20}=1,2095$, $n_D^{20}=1,4620$, M_{R_D} вычислено 45,726, найдено 45,24. Спектр ЯМР¹H (δ , м.д., CCl₄): 1,06 (3H, с, CH₃), 1,99 (3H, с, CH₃C=O), 3,45 (4H, с, CH₂Cl), 3,95 (2H, с, CH₂OCO).

Фракция III (т. кип. 100-130°C/1 мм.рт.ст.) представляет собой смесь моно- и диацетата 2,2-бис(хлорметил)пропандиола-1,3, 2,2-бис(хлорметил)-3-хлорпропанола и его ацетата.

Таким образом, продукты реакции представляют собой смесь моно- и диацетатов 2,2-бис(хлорметил)пропандиола-1,3, 2,2-бис(хлорметил)-3-хлорпропанола и его ацетата, а также 2,2-бис(хлорметил)пропилового эфира уксусной кислоты в соотношении: 4:11:3:15:58 (%-масс). Причем, в условиях синтеза происходит восстановление связи углерод-хлор до связи углерод-водород: в продуктах реакции содержатся моно- и диацетат 2,2-диметилпропандиола-1,3 (9%-масс).